

## Fortschrittsbericht über das Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe seit 1926<sup>1)</sup>.

Von Dr. THIESS, Frankfurt/M.-Höchst.

(Eingeg. 1. April 1930.)

Die Patentliteratur der letzten Jahre zeigt, daß die sich immer weiter ausdehnende Echtheitsbewegung die Erfindertätigkeit in stärkerem Maße richtunggebend beeinflußt. Systematische Erweiterung und Verbesserung schon vorhandener erprobter Farbstoffgruppen nimmt deshalb in der Patentliteratur einen breiten Raum ein und führt gleichzeitig zur Herstellung einer Reihe ganz neuer oder bisher kaum erreichbarer Zwischenprodukte. In Patentschriften, die Azofarbstoffe beschreiben, werden Aminoverbindungen von höchst kompliziertem Aufbau herangezogen, und in der Küpenfarbstoffreihe hat die Forderung nach höchster Qualität zur Auffindung neuer, besserer Wege geführt. Im besonderen in dieser Farbstoffgruppe überragender Bedeutung ist aber die spekulative Synthese auch noch rege und hat neue wertvolle Farbstoffe gebracht.

Aus der Patentliteratur ist immer deutlicher zu ersehen, daß die Arbeiten nicht mehr allein auf die Herstellung von neuen Farbstoffen und die Auffindung neuer besserer Wege gerichtet sind, sondern auch auf die handelstechnisch oft sehr wichtige Umformung von Farbstoffen, auf die Herstellung besonders leicht zu verarbeitender Farbstoffteige oder Pulver und besonders geeigneter Präparate für den Färbevorgang.

## Nitrofarbstoffe

Die Erkenntnis, daß gerade in dieser im Farbton allerdings außerordentlich beengten Farbstoffklasse hervorragend lichteche Vertreter zu finden sind, führte wohl zu den im D. R. P. 447 015 (I. G. Farbenindustrie) beschriebenen lichtechten gelben bis braunen Kombinationen aus 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzolen und 4-Amino-diarylamin-sulfosäuren. Auch die im englischen Patent 279 133 (I. G.) beschriebene Einführung der Carboxylgruppe brachte Fortschritte. Diese Farbstoffe sollen sich auch zum Färben von Acetatseide besonders eignen. (Englisches Patent 279 135 [I. G.])

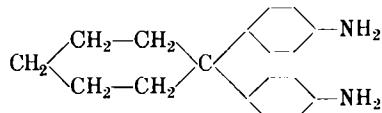
## Azofarbstoffe.

Wasserlösliche Metallkomplexverbindungen von o-Oxy-azo-farbstoffen sind für die Wollfärberei von besonderer Bedeutung, weil sie ohne Vor- oder Nachbehandlung echt auf der Faser fixiert werden können. Sehr zahlreiche Patente schützen deshalb Verbesserungen und Erweiterungen, die sich an die erprobten Kombinationen und Methoden anschließen. Erwähnt sei die Verwendung von Oxynaphthalin-sulfamiden in den deutschen Patenten 411 389, 463 800 und 467 861 (Ciba) und die Verwendung von 2-Amino-1-carbonsäure-sulfonamiden in dem D. R. P. 476 079 (I. G.).

Die anderen Wollfarbstoffe haben gegenüber den erwähnten Metallkomplexverbindungen an Bedeutung etwas verloren.

Die Zahl der Patente, die sich mit den Chrom-entwicklungsfarben beschäftigt, ist deshalb auch wesent-lich kleiner.

In der Reihe der direkt auf Wolle ziehenden einfachen nicht umgeformten Azofarbstoffe ist ein neuer Typ von Interesse, da er auch ein neuartiges Vorprodukt heranzieht. Nach dem französischen Patent 670 617 (I. G.) wird das Kondensationsprodukt aus Cyclohexanon und aromatischen Basen<sup>2)</sup> von der einfachsten Formel



tetrazotiert und mit Oxynaphthalin-sulfosäuren gekuppelt. Die Farbstoffe sollen sich durch besondere Echtheitseigenschaften und Schönheit des Farbtons auszeichnen.

Im D. R. P. 493 128 (I. G.) wird zum Aufbau von besonders lichtechten gelben Farbstoffen die Verwendung von 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäureestern und im A. P. 1 623 005 (Ciba) die Kupplung von diazotierten Aminooxybenzol-sulfamiden auf 1-(3'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon beansprucht.

Für die Herstellung von Lackfarbstoffen sollen nach dem D. R. P. 487 804 (Geigy) die Monoazofarbstoffe aus bestimmten Halogenaminobenzol-sulfocarbonsäuren, z. B. aus der diazierten 2-Chlor-5-amino-4-sulfo-1-benzosäure und Naphtholen von Bedeutung sein.

Sehr groß ist die Zahl der Patente im Gebiete der auf der Baumwollfaser zu entwickelnden Azofarbstoffe mit 2,3-Oxynaphthoësäurearylidens als Komponente. Diese Farbstoffklasse steht heute wegen ihrer einfachen Anwendungsweise, wegen der Schönheit ihrer Farbtöne und ihrer hohen Echtheit neben den Küpenfarbstoffen im Vordergrund des Interesses. Dagegen haben die Diazotierungsfarbstoffe, die Beizenfarbstoffe sowie die mit Metallsalzen nachzubehandelnden Farbstoffe im besonderen wegen ihrer komplizierten Anwendungsweise gegenüber den erwähnten Naphtholkombinationen stark an Boden verloren. Die Erfindertätigkeit auf diesen Gebieten ist deshalb sehr stark zurückgegangen.

Für die Synthese von neuen 2,3-Oxynaphthoësäure-arylid-Kombinationen sind, wie schon einleitend erwähnt, eine Anzahl ganz neuer komplizierter organischer Basen herangezogen und damit auch wesentliche Fortschritte erzielt worden.

In den französischen Patenten 647 618 und 666 381 (I. G.) wird die Herstellung beuchchter Naphthol-Kombinationen aus diazotierten Monoaroyl-m-phenyldiaminen, die in o-Stellung zur Aminogruppe entweder ein Halogen oder Methyl oder zwei Halogenatome oder eine Alkoxygruppe enthalten, und 2,3-Oxynaphthoësäurearylidien beschrieben. Das englische Patent 312 297 (I. G.) schützt die Herstellung violetter Kombinationen unter Anwendung von Amino-benzoylamino-resorcin-dialkyläthern, und nach der deutschen Patentschrift 486 190 (I. G.) werden blaue Farbstoffe durch Heranziehen von Aminoaroylamino-hydrochinon-dialkyläthern hergestellt. Sehr echte blaue Farbtöne aller Schattierungen können auch

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 883 [1927].

<sup>2)</sup> Vgl. dazu englisches Patent 313 421 (I. G.).

nach dem englischen Patent 286 274 (I. G.) mit diazotierten 4-Aminodiphenylamin-derivaten erreicht werden. Bordeaux bis violett färbende echte Azofarbstoffe werden in Substanz oder auf der Faser durch Vereinigung von diazotierten Amino-1-8-naphthalin-dicarbonsäureimiden mit 2,3-Oxynaphthoësäure-arylamiden nach dem D. R. P. 491 512 (I. G.) hergestellt. Nach dem englischen Patent 319 247 (I. G.) haben sich sogar bestimmte Aminobenzosäureester als Diazokomponente in dieser Farbstoffklasse höchster Echtheit bewährt.

Azofarbstoffe auf der Faser aus diazotierten Aryl-äthern von o-Aminophenolen mit o-Aryloxy-aniliden der 2,3-Oxynaphthoësäure beschreibt das englische Patent 294 883 (Ciba).

Im D. R. P. 461 648 (I. G.) werden Derivate der 2,6-Naphtholcarbonsäure, nach D. R. P. 465 433 (I. G.) 2-Arylamino-8-naphthol-6-carbonsäurearylid und im amerikanischen Patent 1 663 725 (British Dyestuff Corp.) 2,3-Oxynaphthoësäure-arylamino sulfonamide als Gründierungskomponente empfohlen.

Gegenüber den 2,3-Oxynaphthoësäure-arylid-farbstoffen haben auch heute noch die substantiven Baumwollfarbstoffe, deren ältester Vertreter bekanntlich das Kongorot ist, ihre Bedeutung beibehalten. Auch hier finden sich deshalb zahlreiche Patente, welche sich mit dem systematischen Ausbau dieser altbewährten Farbstoffklasse befassen. So wird beispielsweise im englischen Patent 299 331 (Ciba) die Herstellung von Polyazofarbstoffen, die mindestens einen Thiazolring neben einem Cyanurring enthalten, beschrieben. Der Einbau des Cyanurrings hat sich nicht nur bei Azo-, sondern auch bei Küpenfarben (Ciba) besonders bewährt.

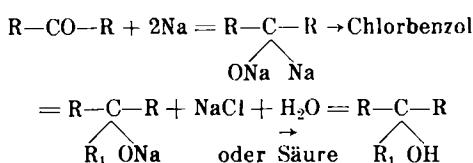
Auch auf dem Gebiete der direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe ist die Komplexsalzbildung, die sich bei den Wollfarbstoffen als fruchtbar erwiesen hatte, durchgeführt worden, insbesondere in Form komplexer Kupferverbindungen substantiver o-Oxy-azofarbstoffe (Ciba und I. G.).

Eine größere Anzahl von Patenten beschäftigt sich mit dem Färben von Azofarbstoffen auf Acetatseide, deren Produktion erst 7% der Gesamtproduktion an Kunstseide beträgt, und die wegen ihrer wertvollen physikalischen Eigenschaften stark an Bedeutung zunehmen wird<sup>3).</sup>

Ein wichtiges Problem ist die Herstellung beständiger, wasserlöslicher Umwandlungsprodukte aus Diazoverbindungen, die leicht wieder in die kuppelnden Diazoverbindungen übergehen. Auch hier werden neuartige Wege durch Überführung in die Diazoamino-Verbindungen beschrieben (vgl. englisches Patent 309 610, 320 324 [J. G.]).

## Triphenylmethan- und andere Farbstoffe.

Eine neue Synthese beschreibt das englische Patent 272 321 (British Dyestuffs Corp.). Tetraalkyl-diamino-benzophenon wird mit metallischem Natrium und Chlorbenzol in ein Triarylcarbinol übergeführt:



Diese Reaktion wird im englischen Patent 314 825 (B.D.C.) auch auf Xanthonderivate ausgedehnt.

<sup>3)</sup> Vgl. Chem. Industrie 52, 183 [1929].

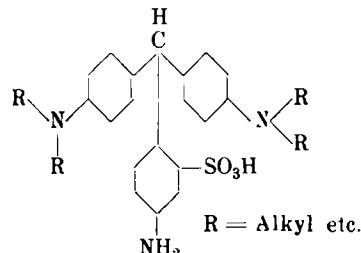
Benzylamino-3-sulfobenzaldehyde werden im englischen Patent 291 887 (I. G.) zum Aufbau saurer, nachbromierbarer, violetter Triphenylmethanfarbstoffe verwendet.

Die Lichtechnikheit von basischen Triphenylmethanfarbstoffen soll durch Einführung der 4-Alkoxyphenylaminogruppe in eine der drei Arylgruppen wesentlich verbessert sein (englisches Patent 275 609 der I. G.).

Die Oxydation von Leuko-triphenylmethanfarbstoffen kann schon durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kupfersalzen in Pyridin nach dem D. R. P. 492 448 (I. G.) durchgeführt werden.

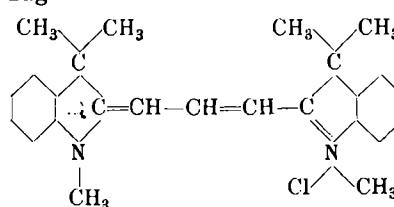
Mit dem wichtigen Problem der Erhöhung der Lichtechtheit von Farblacken der Triphenylmethanfarbstoffe, die in bezug auf Schönheit des Farbtons auch heute noch fast unerreicht sind, beschäftigen sich zahlreiche Patentschriften. Im wesentlichen bringen diese Arbeiten Erweiterungen des grundlegenden D. R. P. 286 467 (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik), das die „Herstellung von Farblacken aus basischen Teerfarbstoffen mittels Phosphormetawolframsäure“ beschreibt.

Im D. R. P. 430 498 (Ciba) wird die Herstellung von nachchromierbaren, grünen Triphenylmethan-azofarbstoffen aus diazotierten Triarylmethanverbindungen der allgemeinen Formel:

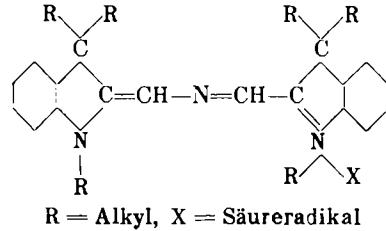


und 1-Aryl-5-pyrazolonen geschützt.

Im D. R. P. 410 487 (I. G.) und dem Zusatzpatent 415 534 wird die Herstellung von basischen Farbstoffen besonderer Schönheit aus Salzen der Cyclammoniumbasen mit reaktionsfähigen in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff stehenden Methylgruppen einerseits, und aus Orthoameisensäureestern oder Formiaten andererseits beschrieben. Den Farbstoffen liegt folgendes Formelbild zugrunde:



Eine interessante Weiterentwicklung bringt das D. R. P. 459 616 (I. G.). Hier werden 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindoline bei Gegenwart von Kondensationsmitteln auf Ester oder Salze der salpetrigen Säure zur Einwirkung gebracht. Es entstehen im Gegensatz zu den roten Farbstoffen der genannten Patente klar gelbfärbende Farbstoffe von vermutlich folgender Konstitution:



Der Aufbau alkaliechter grünblauer Säurefarbstoffe der Phenonaphthosafranin-reihe aus Isorosindulindi- und trisulfosäuren und Sulfosäuren von asymmetrischen

N-alkylierten p-Phenyldiaminen, bei denen eine Sulfogruppe in ortho-Stellung pur primären Aminogruppe steht, wird in der deutschen Patentanmeldung G. 66 539 (Geigy) geschildert.

Neuartige gelbfärbende, saure Wollfarbstoffe von besonderer Reinheit des Farbtöns werden nach dem französischen Patent 663 156 (I. G.) durch Einführung von Sulfogruppen und Aminogruppen in 1,8-Naphthalin-dicarbonsäure-imide bzw. -arylimide hergestellt.

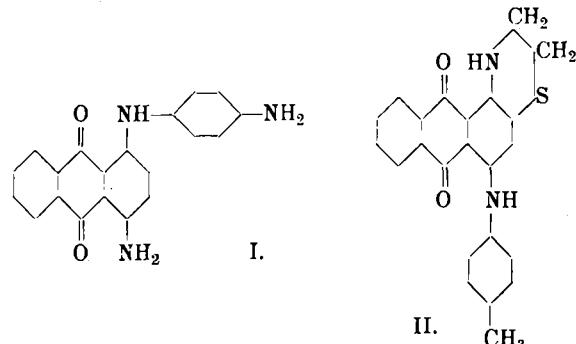
#### Anthrachinonederivate (außer Küpenfarbstoffe).

Eine neue Anthrachinonsynthese wird von Diels und Alder angedeutet (LIEBIGS Ann. 460, 111). Das Anlagerungsprodukt von 1 mol 1,3-Butadien an 1 mol  $\alpha$ -Naphthochinon (42-Tetrahydroanthrachinon) lässt sich in Eisessig mit Chromtrioxyd leicht in Anthrachinon überführen. Nach dem D. R. P. 494 433 (I. G.) und der deutschen Patentanmeldung I. 34473 (I. G.) werden die Kondensationsprodukte von 1,3-Butadien (1 mol) auf Benzochinon (2 mol<sup>4)</sup>) bzw. auf  $\alpha$ -Naphthochinon (1 mol) mit alkalischen Mitteln in Gegenwart von Wasserstoffaufnehmenden Mitteln (u. a. Luft) in Anthrachinon bzw. Anthrachinonederivate übergeführt.

In sehr zahlreichen Patentschriften wird die Herstellung neuer Anthrachinonederivate beschrieben, die bei Anwesenheit von Sulfogruppen vorwiegend als saure Wollfarbstoffe verwendet werden sollen oder, soweit sie keine Sulfogruppen enthalten, zum Färben der Acetatseide sich eignen können. In dem D. R. P. 280 646 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, wird 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure mit Anilin und seinen Derivaten kondensiert; die 1-Amino-4-arylaminoanthrachinon-2-sulfosäuren färben Wolle aus sarem Bade in lichtechten blauen Tönen. Der Ausbau dieser Reaktion wird in zahlreichen Patentschriften durchgeführt.

Nach D. R. P. 469 565 (I. G.) werden Alkylgruppen enthaltende p-Aminoacetanilide, nach D. R. P. 456 114 Cyclohexylamine, nach D. R. P. 483 155 (I. G.) cyclische Paraffine, nach D. R. P. 483 231 (I. G.) Alkylgruppen tragende p-Aminoformanilide und im englischen Patent 317 555 (Imp. Chem. Ind.) sogar Morpholin verwendet. Aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure werden im englischen Patent 323 026 (Imp. Chem. Ind.) durch Verdrängung der SO<sub>2</sub>H-Gruppe durch die Alkoxygruppe neue Anthrachinonederivate hergestellt, die zum Färben von Acetatseide und sulfiert zum Färben von Wolle sich eignen sollen.

1-Arylido-4-amino-anthrachinone (I), die noch eine Aminogruppe im Arylrest enthalten, sollen nach dem englischen Patent 285 096 (Ciba) nach dem Sulfieren grünstichig blaue Wollfarbstoffe geben. Sulfierte Thiomorpholine (II) der Anthrachinonreihe, z. B.

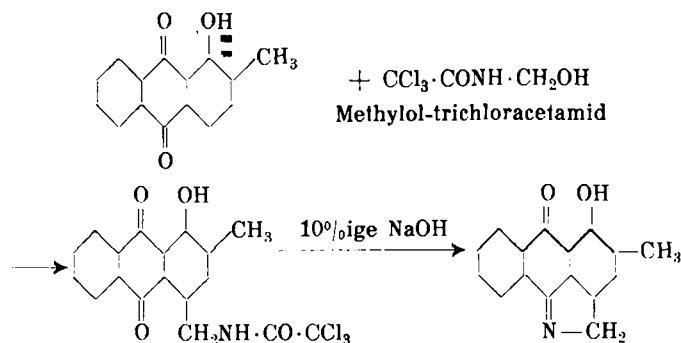


färben nach D. R. P. 465 435 (I. G.) Wolle grün.

<sup>4)</sup> Euler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 822.

Eine interessante Abspaltung von Sulfogruppen über die „Hydroverbindungen“, welche im Gegensatz zu den Leukoverbindungen mit Ätzalkalien keinen leicht oxydablen Körper geben, sondern unter Verlust der Sulfogruppen die Ketogruppen wiederherstellen, beschreibt das englische Patent 274 558 (I. G.). Beispielsweise entsteht aus p-Diamino-anthrachinon-2,6-disulfosäure über die „Hydroverbindung“ p-Diamino-anthrachinon-6-sulfosäure und aus dieser schließlich p-Diaminoanthrachinon.

In der deutschen Patentanmeldung D. 53 930 (Diesbach) wird die Herstellung neuartiger  $\omega$ -Aminomethyl-anthrachinone nach folgendem Arbeitsgang beschrieben:



Kennzeichnend für die wachsende Bedeutung der Acetylcellulose, die durch ihre Nichtaufnahme der meisten Woll- und Baumwollfarbstoffe interessante Reserveeffekte in Mischgeweben herzustellen gestattet, ist die große Zahl von Patentschriften, in denen verschiedenartigste Anthrachinonederivate zum Färben dieser Kunstfaser empfohlen werden. Genannt seien Oxalkylamino-anthrachinone, Äther von Diaminoxy-anthrachinonen, 1-Acetylamino-4-anthrachinonthiocyanat, Anthrapyridone, die am Py-Kohlenstoff einen Urethanrest enthalten, Anthrachinone mit dem Morpholinrest, Azofarbstoffe der Anthrachinonreihe.

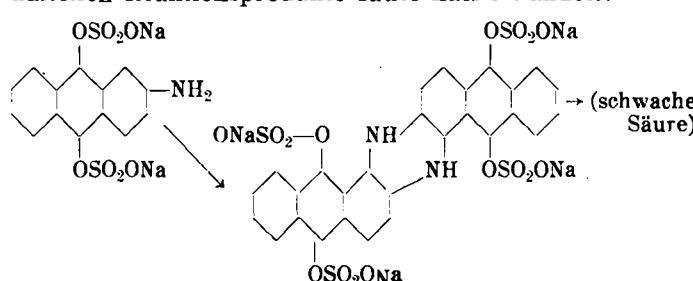
#### Küpenfarbstoffe.

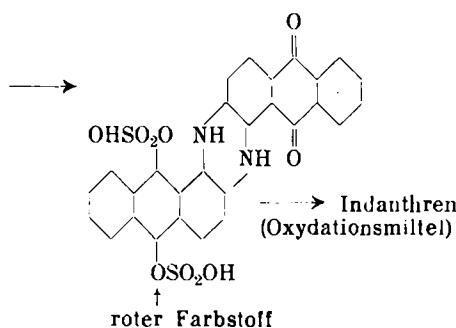
Technische Fortschritte auf dem Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe können erzielt werden durch Auffindung neuer Farbstoffklassen, durch tieferes Durchdringen schon bekannter Farbstoffherstellungsverfahren, sei es durch Auffindung neuer besserer Wege, sei es durch Herstellung neuer Ausgangsstoffe, und durch Auffindung neuer, die Verwendung der Farbstoffe erleichternder Formen, z. B. haltbare Diazoverbindungen, Leukoküpenfarbstoffpräparate, Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen.

Auf dem wichtigen und weiten Gebiete der Küpenfarbstoffe sind Fortschritte nach allen drei Richtungen festzustellen.

#### a) Anthrachinon-, Benzanthon-, Anthanthon- und Pyrazolanthron-Reihe.

Eine neue interessante Indanthrensynthese ist im D. R. P. 470 809 (I. G.) beschrieben. 9,10-Dischwefelsäureester von Leukoaminoanthrachinonen oder deren Salze werden wässrig alkalisch oxydiert und die erhaltenen Reaktionsprodukte sauer nachbehandelt:





In Zusatzpatenten wird die Reaktion dadurch noch wesentlich vereinfacht, daß nur sauer oxydiert und vom durch katalytische Wasserstoffreduktion erzeugten  $\beta$ -Amino-leukoanthrachinon-9-10-dimethyläther ausgegangen wird.

Eine neue Indanthrensynthese beschreibt auch das französische Patent 632 331 (British Dyestuff Corp.). N-Dihydro-1-2'-1'-anthrachinonazin entsteht durch partielle Reduktion aus 1-Nitroanthrachinon-8-sulfosäure, indem dieses Reduktionsprodukt (1-Hydroxylamino-anthrachinon-8-sulfosäure) durch Kochen mit Natronlauge von 40° Bé in Indanthrendisulfosäure übergeführt und die Sulfogruppe abgespalten wird.

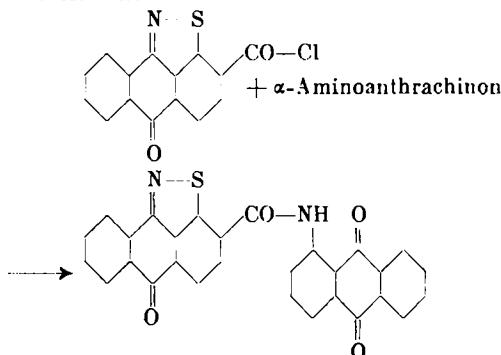
Besonders reines Indanthren soll nach dem englischen Patent 297 692 (Newport Comp.) aus gewöhnlichem Dibromindanthren durch Dehalogenierung (alkoholische Kalischmelze) sich gewinnen lassen.

Die wichtigen und schon lange im Handel befindlichen Halogenindanthrene finden immer noch Weiterbearbeitung. So beschreibt beispielsweise die Scottish-Dyes im englischen Patent 298 248 die Herstellung von 3-3'-Dichlorindanthren aus 1-Brom-2-amino-3-chloranthrachinon, und die I. G. gewinnt chlorechte Dichlorindanthrene nach dem englischen Patent 291 552 durch Behandlung von Indanthren mit Chlor in 85—95%iger Schwefelsäure mit nachfolgender Reduktion des Reaktionsproduktes unter milden Bedingungen. Das Dichlorindanthren scheidet sich aus der Lösung aus.

Auch die wertvolle Klasse der Anthrimidcarbazole wird in zahlreichen Patentschriften, im besonderen der I. G., systematisch erweitert.

Gelbe bis braune Küpenfarbstoffe beschreibt DuPont in seinem amerikanischen Patent 1 705 023.

Reaktionsschema:



Die Farbstoffe sollen sich durch besondere Farbstärke auszeichnen.

Sehr eingehend wird die starke Farbvertiefung hervorruhende Einführung von Arylaminogruppen in das Farbstoffmolekül der Anthrachinonküpenfarbstoffe bearbeitet. Je nach Art und Zahl der Arylaminogruppen werden sehr starke Veränderungen des Farbtönes, die oft bis zum Tiefschwarz führen, erreicht. Vgl. z. B. die englischen Patente 285 502, 307 328 und 307 947 (I. G.).

Nach D. R. P. 475 687 (I. G.) entstehen rote Küpenfarbstoffe durch Kondensation von o-Amino-oxyanthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyden.

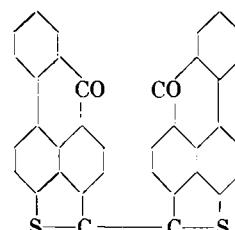
In der Patentliteratur der letzten Jahre finden sich zahlreiche Veröffentlichungen, die mit der wichtigen Klasse der Dibenzanthron- und Isodibenzanthronfarbstoffe sich beschäftigten. Im englischen Patent 262 774 (Ciba) wird die Chlorierung von Dibenzanthron in Nitrobenzol über 80° beansprucht.

Neue Wege zur Herstellung von Isoviolanthron beschreiben das D. R. P. 448 262 (I. G.) (Kalischmelze von Bz,1-Benzanthronylthioäthern), das D. R. P. 453 134 (I. G.) (Kalischmelze von Bz,1-Benzanthronyläthern) und das englische Patent 303 123 (I. G.), nach welchem 1,4-Dihalogen-8-aryloylnaphthaline mit alk. Kondensationsmitteln in Isodibenzanthrone übergeführt werden.

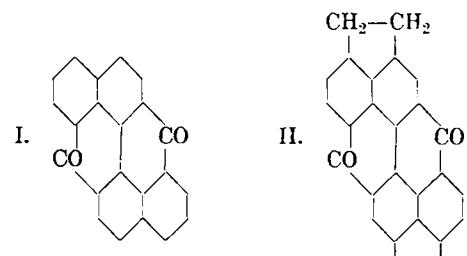
Fortschritte in der Dibenzanthron- und Isobenzanthronreihe setzen neue Benzanthonarbeiten voraus. Erwähnt sei in dieser Beziehung das D. R. P. 441 748 (I. G.) und Zusätze, das die Herstellung von Bz,1-Benzanthronylsulfiden schützt, und das D. R. P. 488 608 (I. G.) und seine Zusätze, das eine große Anzahl von neuen im Benzinkern substituierten Benzanthonen er schließt. So wird beispielsweise aus Anthron und Methylenaceton Bz,1-Methylbenzanthon aufgebaut.

Über den Reaktionsmechanismus der Bildung von Dibenzanthron- und Isobenzanthronfarbstoffen werden ausführliche Angaben in LIEBIGS Ann. 473, 259/89 gegeben.

Neuartig ist der Aufbau blaugrüner Küpenfarbstoffe im D. R. P. 483 154 und Zusatzpatenten (I. G.). Bz,1-Benzanthronylthioglykolsäuren mit unbesetzter 2-Stellung werden mit alkalischen Kondensationsmitteln behandelt und die alkalilöslichen Zwischenprodukte durch Behandlung mit oxydierenden Mitteln in Küpenfarbstoffe über geführt. Die entstehenden Farbstoffe haben vermutlich folgende Konstitution:



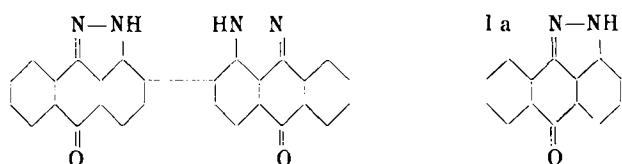
Während Anthrachinon (I) selbst, dessen bisher schwer zugängliches Ausgangsmaterial 1-Aminonaphthalin-8-carbonsäure nach D. R. P. 441 225 (I. G.) auf eigenartige Weise durch Einwirkung von schmelzenden Alkalien auf 8-Cyannaphthalin-1-sulfosäure hergestellt werden kann, als Küpenfarbstoff wertlos ist, werden durch Halogenieren von Anthrachinon in Lösungsmitteln im Gegensatz zum D. R. P. 287 250 wertvolle orangefarbige



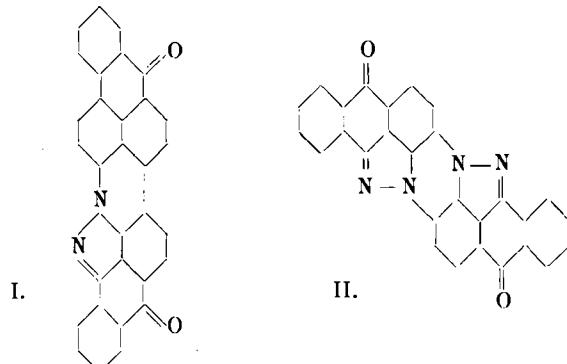
Küpenfarbstoffe erhalten; D. R. P. 458 598 (Leop. Cassella & Co.).

Der bordeauxrote Küpenfarbstoff (II) des D. R. P. 485 787 (I. G.) ist ähnlich dem Anthrachinon in der Konstitution.

Die Konstitution des Pyrazolanthrongelbs (D. R. P. 225 641) wird durch das D. R. P. 457 182 (I. G.) sichergestellt. Die alte Formel ist durch folgende zu ersetzen.

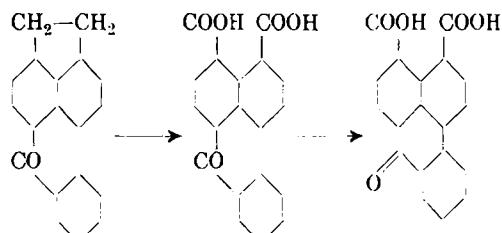


Im D. R. P. 490 723 (I. G.) wird Pyrazolanthron (Ia) mit Bz,1-Halogenbenzanthron kondensiert und dieses Kondensationsprodukt der Alkalischmelze unterworfen. Unter Bildung eines neuen Ringes entsteht ein blauer Küpenfarbstoff (I) von vermutlich folgender, dem Dibenzanthron ähnlicher Konstitution:

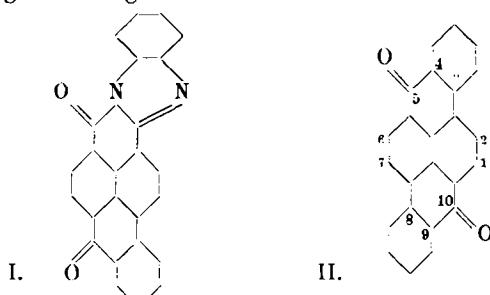


Das amerikanische Patent 1 695 631 (I. G.) beschreibt die Herstellung eines roten Küpenfarbstoffes (II), dessen interessante Konstitution durch die Bildungsweise aus 2-Halogen-1,9-pyrazolanthron mit säurebindenden Mitteln sichergestellt ist.

Benzanthronperidicarbonsäure, hergestellt nach folgendem Schema:



kondensiert nach D. R. P. 494 111 (I. G.) mit o-Diaminen, es entstehen Küpenfarbstoffe (I) verschiedenster Farbtöne von folgender allgemeiner Formel:



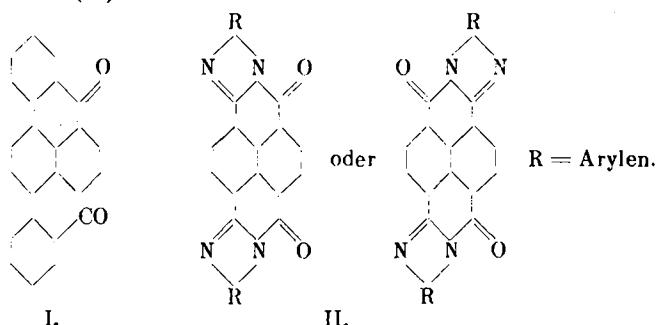
b) Pyren-, Perylen- und Naphthalin-Reihe.

Eingehende Bearbeitung finden die in den letzten Jahren in der I. G. gefundenen Farbstoffe des Dibenz-pyrenchinons, die sich als wertvolle Küpenfarbstoffe erwiesen haben. Nach dem grundlegenden D. R. P. 412 053 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning wird Benzanthron mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid über das Bz,1-Benzoylbenzanthron in das orangegelbe 3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-chinon (II) umgewandelt. In einer Reihe von Zusatzpatenten wird diese Reaktion ausgebaut.

Wird an Stelle von Bz,1-Benzoylbenzanthron das isomere 2-Benzoylbenzanthron (I) verarbeitet, so entsteht nach der deutschen Patentanmeldung I. 30 607 (I. G.) das rotfärbende 4,5,8,9-Dibenzpyren-3,10-chinon.

Nach wie vor wird in zahlreichen Patentschriften (Bensa) das Perylen zur Synthese von Küpenfarbstoffen herangezogen. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Zusammenstellung: „Untersuchungen über die industrielle Herstellung von Perylen“ (Corbellini und Aymar. Giorn. chim. ind. ed. appl. 1928, Seite 196) hingewiesen, die eine Übersicht der Perylenpatente gibt.

Im D. R. P. 430 632 (I. G.) und dessen Zusätzen ist die Darstellung von neuen Küpenfarbstoffen verschiedenartiger Farbtöne durch Kondensation von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäureanhydrid mit o-Diaminen beschrieben. Den Farbstoffen kommt folgende allgemeine Formel (II) zu:



Im englischen Patent 313 887 (I. G.) wird diese Reaktion auf die Herstellung unsymmetrischer Kondensationsprodukte ( $R =$  zwei verschiedene Arylenreste) erweitert).

### c) Indigoide Küpenfarbstoffe.

Die systematische Durcharbeitung und Erweiterung dieser wegen ihrer besonderen Eignung für den Zeugdruck an Bedeutung zunehmenden Farbstoffklasse ist noch in vollem Gang. Durch Einführung von Substituenten in ganz bestimmte Stellungen des Thioindigomoleküls sind weitere Fortschritte in bezug auf Schönheit und Echtheit erzielt. Die Anwendung von neuen Isatinderivaten ermöglichte eine Erweiterung der Farbtöne der 2-Thionaphthen-2'-indolindigoreihe nach Blau (französisches Patent 672 778 der I. G., Verwendung gewisser Alkoxyisatine) und in der 2-Naphthalin-2'-indolindigoreihe nach Grün (D. R. P. 469 343 der I. G., Konensation von Halogen-2,3-naphthisatin-alpha-chloriden mit den Monoalkyläthern vom 1,4-Dioxynaphthalin).

Zwei neue Isatinsynthesen wurden bekanntgegeben. Das englische Patent 308 980 (I. G.) geht von Cyanformaniliden  $R-NH-CO-CN$  mit mindestens einer freien  $\alpha$ -Stellung aus, die in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum Ring geschlossen werden, während nach dem D. R. P. 448 946 (I. G.) Oxaminsäurechloride primärer Amine der Naphthalinreihe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Isatinderivate übergehen. Ein besonders wasch- und sogar chlorechter Halogenindigo ist der 4,7,4'-7'-Tetramethyl-5,5'-dihalogenindigo. (Französisches Patent 669 310 der I. G.)

d) Diverse Kupenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe.

Durch direkte Einführung von wenigstens vier Halogenatomen in das 8,8'-Dioxy-1,2-1',2'-dinaphthazin und teilweise Abspaltung von Halogen aus dem Zwischenprodukt, z. B. durch organische Basen oder durch reduzierende Mittel, entstehen Küpenfarbstoffe, die Baumwolle in sehr reinen roten Tönen anfärben. (D. R. P. 481 296 der I. G.)

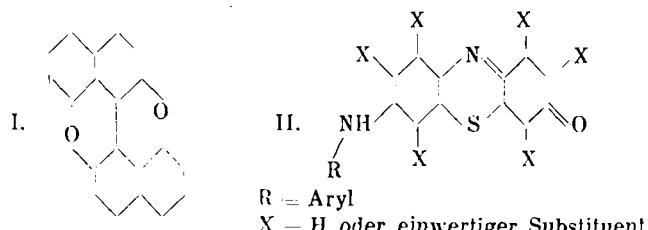
Gelbe Küpenfarbstoffe, besonders geeignet zum Färben von Wolle, werden nach D. R. P. 469 135 (I. G.) durch Verschmelzen von 1-Oxyanthrachinon mit Ätzalkalien in organischen Lösungsmitteln erhalten. Die

Bildungsweise deutet auf ein 1,1'-Dioxy-2,2'-dianthracinonyl hin.

Aus Dinaphthylendioxyd (I) entstehen durch geeignete Oxydationsmittel Farbstoffe von Chinoncharakter (D. R. P. 449 121 von Pummerer).

Wird Dinaphthylendioxyd mit Schwefel oder mit Chlorschwefel erhitzt, so entstehen rote bis violettblaue Schwefelfarbstoffe (D. R. P. 477 698 und 478 351 der I. G.).

Blaue Schwefelfarbstoffe werden im D. R. P. 477 697 (I. G.) beschrieben. Die blauen Küpenfarbstoffe des D. R. P. 445 270 (I. G.) von vermutlich folgender Zusammensetzung (II) werden mit Schweflungsmittel behandelt.



Indophenole aus dihydrierten Indolen, z. B.  $\alpha$ -Methyldihydroindol und  $p$ -Aminophenolen geben geschwefelt nach D. R. P. 453 373 (I. G.) koch- und lichtechte blaue bis violette Schwefelfarbstoffe.

### e) Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen.

Wertvoll für die Entwicklung der Küpenfarbstoffe sind die Arbeiten, die sich mit der Herstellung bestimmter für die Entwicklung in der Praxis besonders geeigneter Formen von Küpenfarbstoffen beschäftigt haben. So ist beispielsweise die technische Herstellung der Leukoverbindung des Indigos von größter Bedeutung für diesen Farbstoff geworden.

Ferner sind beispielsweise von Wollküpenfarbstoffen der Chinonreihe nur haltbare Leukoverbindungen bzw. Küpenfarbstoffpräparate im Handel, die das Färben der Wolle ohne Zugabe weiterer, die empfindliche Wolle leicht schädigender Mengen Natronlauge gestatten.

Eine interessante Form stellen die wasserlöslichen Salze der Schwefelsäureester von Küpenfarbstoffen dar, die nach dem grundlegenden D. R. P. 424 981 (Durand & Huguenin) hergestellt werden, neuartige Anwendungswisen der Küpenfarbstoffe gestatten und als „Indigosole“ im Handel sind. Auch auf diesem Gebiete sind zahlreiche Patente erschienen, die in enger Anlehnung an das grundlegende Verfahren sich mit der Veresterung von Leukoküpenfarbstoffen beschäftigen. [A. 47.]

## Über Eisenseifen (Eisenkomplexverbindungen).

Von Dr.-Ing. H. SALVATERRA,

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Techn. Hochschule Wien.

### 1. Mitteilung: Darstellung, Eigenschaften, Löslichkeitsverhalten<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 3. April 1930.)

Bei der Untersuchung des Trockenvorgangs von Eisenoxyd-Leinölfarben versuchten wir auch, die evtl. gebildete Menge von Eisenseifen zu bestimmen, hatten aber geringen Erfolg, da wir sie mit keinem geeigneten Mittel extrahieren konnten (1). Deshalb wurde das systematische Studium ihres Löslichkeitsverhaltens begonnen, dessen Ergebnisse im wesentlichen den Inhalt vorliegender Mitteilung bildet. Der mikroskopische Nachweis der Bildung von Eisenseifen wird gleichfalls studiert, und die erzielten Resultate sollen später bekanntgegeben werden.

Aus den Arbeiten von Schönn (2) und Vulté und Gibson (3) war zu ersehen, daß die Eisenseifen in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln löslich sein sollten. Aus der Arbeitsweise der genannten Autoren ging aber hervor, daß sie einerseits nur von Ferrosalzen bei der Darstellung ihrer Produkte ausgegangen waren, und daß sie andererseits nur frisch aus Leinöl bereitete Fettsäuren beziehungsweise deren Seifen verwendet hatten. Aus verschiedenen Beobachtungen, die ich gemacht hatte, schien mir aber die Annahme gerechtfertigt, daß bereits entstandene Leinöl-Eisenseifen beim Liegen an der Luft ihr Löslichkeitsverhalten ändern, bzw. daß die Eisenseifen der Leinöl-Oxyfettsäuren nur kaum oder schwer löslich in den organischen Solventien seien.

Zunächst stellten wir aus reinem Leinöl, im wesentlichen nach der von Grün und Schönfeld (4) angegebenen Methode, unter Ausschluß der Luft die Leinöl-fettsäuren her. Das verwendete Leinöl hatte folgende Kennzahlen:

Spez. Gewicht bei 20° . . . . .	0,9294
Säurezahl . . . . .	2,23
Verseifungszahl . . . . .	194,0
Jodzahl nach Wijs . . . . .	175,0

<sup>1)</sup> Experimentell bearbeitet von cand. chem. O. Ruzicka.

Die erhaltenen Leinöl-fettsäuren hatten ein mittleres Molekulargewicht von 276,1.

Da sich eine Darstellung der Eisenseifen praktisch nur durch Umfällung der Natronseifen mit löslichen Eisensalzen durchführen läßt, so stellten wir zunächst durch Kochen der Leinöl-fettsäuren mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge (zwecks Aufspaltung evtl. gebildeter Anhydride oder Lactone) eine Natronseifenlösung her. Nachdem die überschüssige Lauge mit Salzsäure in der Kälte neutralisiert worden war (Indikator Phenolphthalein), wurde der Alkohol abdestilliert, die Seife mit Wasser aufgenommen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und zu den einzelnen Versuchen aliquote Mengen entnommen.

#### 1. Eisenseifen, gewonnen durch Umsetzung mit Ferrosulfat.

##### a) Nach der Methode Vulté und Gibson.

Die verdünnte Natronseifenlösung wurde in der Kälte mit einem, nach dem mittleren Molekulargewicht berechneten, sehr geringen Überschuß von gelöstem Ferrosulfat versetzt. Es schied sich ein graugrüner Niederschlag aus, der sich an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo die Luft einwirken konnte, rasch rotbraun färbte. Die fein verteilte Eisenseife läßt sich schlecht filtrieren. Durch mehrstündigtes Schütteln in einer Flasche ballt sie sich zu rotbraunen Klumpen zusammen, von denen die wässrige Lösung durch Abgießen bzw. Filtrieren leicht zu trennen ist. Der Seifenniederschlag ballt sich aber auch sofort ohne Schütteln zusammen, wenn man einen Elektrolyten (Kochsalz) zusetzt. Der Niederschlag wurde nach oftmaligem Waschen mit Wasser zwischen Filtrierpapier abgepreßt und stellt dann eine sehr weiche, klebrige, intensiv nach Leinöl riechende rotbraune Masse dar. Durch Trocknen im